

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012717

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/10
B29B 9/06
C08J 3/12
C08J 3/20
C08J 9/04
C08K 5/1535
// B29K 23:00

(21)Application number : 2001-110433

(71)Applicant : SUNALLOMER LTD

(22)Date of filing : 09.04.2001

(72)Inventor : SUZUKI MINORU

KIMURA HIDEJI

SATO NORIHIKO

NAKAGAMI KAZUYOSHI

TABUCHI DAIZO

KURIYAMA MINORU

SHIRAI KEIJI

TAKEMURA SHINJI

(30)Priority

Priority number : 2000113262
2000113263

Priority date : 10.04.2000
10.04.2000

Priority country : JP
JP

(54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION, ITS PRODUCTION METHOD AND MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polypropylene resin composition which contains only a small amount of an odorous component and is excellent in melt tension and moldability, and to provide its manufacturing method, and a molded article prepared by using the same.

SOLUTION: This composition contains a polypropylene resin comprising at least two propylene polymers different in mol.wt. and containing, as a component, a specified amount of a specific high-mol.wt. propylene polymer and a lactone-base additive having a specified structure and has an MFR of 0.1 g/10 min or higher but not higher than 10 g/10 min. A polypropylene resin composition containing the above composition and a specific radiation-treated polypropylene resin is also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-12717

(P2002-12717A)

(43) 公開日 平成14年1月15日 (2002. 1. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	4 F 0 7 0
B 2 9 B 9/06		B 2 9 B 9/06	4 F 0 7 4
C 0 8 J 3/12		C 0 8 J 3/12	Z 4 F 2 0 1
3/20	C E S	3/20	C E S Z 4 J 0 0 2
9/04		9/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-110433(P2001-110433)	(71) 出願人	597021842 サンアロマー株式会社 東京都文京区後楽二丁目3番21号
(22) 出願日	平成13年4月9日 (2001. 4. 9)	(72) 発明者	鈴木 稔 大分県大分市大字中ノ洲2番地 サンアロ マー株式会社大分リサーチセンター内
(31) 優先権主張番号	特願2000-113262(P2000-113262)	(72) 発明者	木村 秀治 神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号 サンアロマー株式会社川崎ディベロッ メントセンター内
(32) 優先日	平成12年4月10日 (2000. 4. 10)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外4名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-113263(P2000-113263)		
(32) 優先日	平成12年4月10日 (2000. 4. 10)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法および成形体

(57) 【要約】

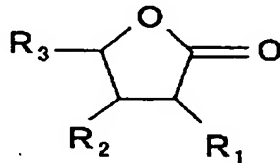
【課題】 臭気成分が少なく、熔融張力、成形性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法ならびにそれを用いた成形体を提供する。

【解決手段】 2つ以上の異なる分子量のプロピレン重合体からなり、少なくとも1成分として所定の高分子量プロピレン重合体成分を所定量含むポリプロピレン樹脂と所定構造のラクトン系添加剤とを含む、MFRが0.1g/10分以上10g/10分以下であるポリプロピレン系樹脂組成物、およびこの樹脂組成物と放射線処理した所定のポリプロピレン系樹脂とを含むポリプロピレン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 2つ以上の異なる分子量のプロピレン重合体からなり、少なくとも1成分として、HLMF Rが0.5g/10分以上20g/10分以下である高分子量プロピレン重合体成分を5～70重量%含むポリプロピレン樹脂100重量部、および
2) ラクトン構造を持つ式a)

【化1】



(上式中、R₁、R₂ およびR₃ はそれぞれ独立に炭化水素基または置換炭化水素基を表し、あるいはR₁、R₂ およびR₃ はそれらのうちの2つ以上が互いに他と結合して飽和または不飽和の炭化水素環を形成していてもよい)で表されるラクトン系添加剤0.005重量部以上2.0重量部以下、を含む、MFRが0.1g/10分以上10g/10分以下であるポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載したポリプロピレン系樹脂組成物100重量部および枝分かれ指数が0.9未満であり、かつ、歪硬化性伸張粘性を有するポリプロピレン系樹脂1～50重量部を含むポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】 押出成形用である請求項1または2に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項4】 発泡成形用である請求項1または2に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載したポリプロピレン系樹脂組成物を製造する方法であって、ポリプロピレン樹脂1)における高分子量プロピレン重合体成分を含む成分が熔融混練および造粒を経る前に、高分子量プロピレン重合体成分を含む成分とラクトン系添加剤2)とを混合し、その後、その後に熔融混練および造粒を行うことを含む方法。

【請求項6】 造粒工程における造粒押出機の比エネルギーが0.30KWH/kg以下であり、かつ、造粒押出機における樹脂温度が400℃以下である、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載したポリプロピレン系樹脂組成物を成形して得られた押出成形体。

【請求項8】 請求項1～4のいずれかに記載したポリプロピレン系樹脂組成物を成形して得られた発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法および成形体に関する。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、特に、熔融張力に優れ、臭気が少なく、成形性、特に押出成形性に優れ、また発泡成形、特に内部構造を有する発泡シートを成形するのに適している。

【0002】

【従来の技術】一般にポリプロピレン樹脂の熔融張力は小さく、ブロー成形時のバリソンの垂れ下がりや、シート成形における真空成形性、発泡成形時の独立気泡率や発泡倍率の低下など、いわゆる押出加工性に関して十分な性質を持っているとは言えなかった。それらを改良するために、分子量の異なる2種類のポリプロピレンを多段重合する方法や混合する方法はすでに幾つか提案されている(特開昭54-38389号公報、特開昭54-144448号公報、特公平3-75562号公報)。

【0003】高分子量成分の分子量が大きすぎると、分散性が悪く、成形品にゲル状の凹凸物が生じ、外観を著しく損なう。逆に分子量を小さくすれば、分散性は改善されるものの、熔融張力が減少して、十分な改善効果は得られない。また、押出成形性の改善のために十分な分子量を与えようとすると、樹脂の製造プロセスにおける造粒工程で分子切断を起こし、単に多段重合により分子量分布を広くするだけでは十分な押出成形性改善の効果は得られない。

【0004】また、特に食品包装用途で用いられるシート、発泡、ブロー容器では、臭気、成形性、外観のバランスが重要であり、これらを総合的に満足する材料はこれまで得られていなかった。また、ポリプロピレンは、その比較的高い耐熱性、耐油性、機械的物性等の特性を活かして、特に発泡用途としても期待されている。しかし、反面、樹脂の粘弾性が僅かな温度変化により大きく変化するため、押出發泡の際の発泡適正温度範囲は非常に狭く、押出發泡を行うことは非常に困難であり、得られた発泡体は連続気泡構造になったり、全体が不均質な構造となったりし、あるいは1.5倍以上の発泡倍率の発泡体を得ることが非常に困難であるという問題があった。

【0005】ポリプロピレンの発泡シートを連続的に製造する方法としては、加熱によりガスを発生する熱分解型発泡剤または揮発性ガスと樹脂とを混合して、押出機によりTダイまたはサーキュラーダイを通して押し出す方法が知られている。熱分解型発泡剤の場合、樹脂を押出機等に供給する前に発泡剤を予め樹脂と混合し、樹脂とは別に押出機等に供給し、また揮発型発泡剤やガス状発泡剤の場合、押出機のシリンダ中間部から溶融したポリプロピレン樹脂中に圧入することにより発泡剤と樹脂を混合する。上記のような押出發泡においては、発泡に適正な粘弾性を持つ溶融状態で樹脂を発泡させることが重要であり、樹脂の熔融粘度が高過ぎれば発泡し難く、

逆に低過ぎると発泡セルが破れてガスを樹脂内に保持できなくなり、発泡シートの表面状態が悪化する。

【0006】そのため、従来ポリプロピレン系樹脂を押出発泡体製造に用いられる原料樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂に、ポリプロピレン系樹脂よりも熔融張力の高い低密度ポリエチレン樹脂を混合する技術が一般的に知られている。例えば、固有粘度1.5～3.5で、アイソタクチックインデックス85%以上の結晶性ポリプロピレン100重量部に対して、MFR0.5～60g/10分の低密度ポリエチレンをブレンドして発泡させる技術が特公昭47-19629号公報に示されているが、この方法では均一な製品が得られない場合があり、特に発泡シートを薄くする場合にはシート表面にクレータ状の開孔斑点ができて表面が平滑なシートを得ることができなかった。

【0007】また、MFR0.5～10g/10分の結晶性プロピレン90～50重量部とMFR1.28～3.5g/10分で、SR値（スエル比）/MFR値が20～50の低密度ポリエチレン10～50重量部とを混合し、厚さ0.1～0.3mmの発泡シートを製造する技術が特公昭50-75662号公報に記載されているが、この方法では発泡倍率を1.5倍以上にすることが困難であり、やはり発泡倍率を上げると表面状態が悪化するという問題があった。

【0008】さらに、低密度ポリエチレンを混合することにより、発泡倍率を上げ、発泡シートの表面を平滑にすることはできるが、弾性率と耐熱性が低いため、混合量を増加させるとポリプロピレンの持つ比較的高い弾性率、耐熱性、耐油性を損なってしまうという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記の如き従来技術の問題点を解決し、臭気成分が少なく、熔融張力、成形性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物、その製造方法ならびにそれを用いた成形体を提供しようとするものである。

【0010】

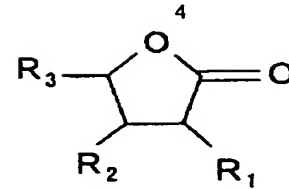
【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

1) 2つ以上の異なる分子量のプロピレン重合体からなり、少なくとも1成分として、HLMFRが0.5g/10分以上20g/10分以下である高分子量プロピレン重合体成分を5～70重量%含むポリプロピレン樹脂100重量部、および

2) ラクトン構造を持つ式a)

【0011】

【化2】



【0012】（上式中、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に炭化水素基または置換炭化水素基を表し、あるいは R_1 、 R_2 および R_3 はそれらのうちの2つ以上が互いに他と結合して飽和または不飽和の炭化水素環を形成していてもよい）で表されるラクトン系添加剤0.005重量部以上2.0重量部以下、を含む、MFRが0.1g/10分以上10g/10分以下であるポリプロピレン系樹脂組成物（A）、またはこのポリプロピレン系樹脂組成物（A）100重量部と3）枝分かれ指数が0.9未満であり、かつ、歪硬化性伸張粘性を有するポリプロピレン系樹脂1～50重量部とを含むポリプロピレン系樹脂組成物（B）を提供する。

【0013】さらに、本発明は、上記本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を製造する方法であって、ポリプロピレン樹脂1）における高分子量プロピレン重合体成分を含む成分が熔融混練および造粒を経る前に、高分子量プロピレン重合体成分を含む成分とラクトン系添加剤2）とを混合し、その後、その後に熔融混練および造粒を行うことを含む方法を提供する。

【0014】さらに、本発明は、上記本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を成形して得られた押出成形体または発泡成形体を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物（A）におけるポリプロピレン樹脂1）は、2つ以上の異なる分子量のプロピレン重合体から構成される。2つ以上のこれらのプロピレン重合体のうち、一成分としてHLMFRが0.5g/10分以上20g/10分以下である高分子量プロピレン重合体成分を含み、他の成分としてより低分子量のプロピレン重合体を含む。

【0016】本発明に有用なプロピレン重合体としては、プロピレン単独重合体のほかに、プロピレンと10重量%以下のエチレンまたは炭素数4以上の α -オレフィンから選ばれる1種または2種以上のモノマーを共重合した、いわゆるランダムポリプロピレンが挙げられる。プロピレンと共重合する他の α -オレフィンとしては、エチレンのほか、炭素数4以上の α -オレフィンとして1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられるが、これらのうちではエチレン、1-ブテンが好ましく、エチレンが特に好ましい。

【0017】また、これらの重合体の製造の後に、さらに重合反応器を設け、逐次的に α -オレフィン含有量が30～70重量%であるプロピレンとエチレン等の α -

オレフィンとの共重合体等のエラストマー成分30重量%までを重合したいわゆるブロックコポリマーを用いることもできる。本発明に用いられる高分子量プロピレン重合体成分は、HLMFRが0.5g/10分以上20g/10分以下である。この値が0.5g/10分より小さいと分散性が悪くなり、20g/10分より大きいと成形性が改善されない。好ましくは、2.0g/10分以上10g/10分以下である。ここで、HLMFRは、JIS K7210(1999)に準じて230℃において荷重21.6kgで測定したメルトフローレートである。また、高分子量成分の割合は、ポリプロピレン樹脂1)中に、5重量%以上70重量%以下である必要がある。望ましくは10重量%以上60重量%以下、さらに好ましくは15重量%以上60重量%以下である。5重量%未満では、溶融張力が不足し、70重量%を超えると、極端に流れ性が悪くなり、造粒が困難になる。

【0018】2つ以上の異なる分子量のプロピレン重合体において、高分子量成分以外の1種以上の他のプロピレン重合体成分としては、MFRが5.0g/10分以上100g/10分以下の低分子量プロピレン重合体が十分な成形性を発現するための分子량分布を得るために好ましい。さらに、低分子量プロピレン重合体のMFR(g/10分)の数値は、高分子量プロピレン重合体のHLMFR(g/10分)の数値の0.5倍以上100倍以下、望ましくは1.0倍以上50倍以下であることが、成形性を発現し、かつ、高分子量成分の分散がすぐれ外観の良好な成形体を得るのに好ましい。本発明において、高分子量成分とともに用いる低分子量成分は1種であっても、2種以上であってもよい。

【0019】本発明におけるポリプロピレン樹脂1)の範囲で、高分子量プロピレン重合体の分散性のよいポリプロピレン樹脂を得るために、2回以上の複数回に分けて高分子量プロピレン重合体成分と低分子量プロピレン重合体成分を混合することができる。具体的には、高分子量プロピレン重合体成分とMFRの近いより低分子量のプロピレン重合体成分を混合し、さらに別の低分子量プロピレン重合体成分と混合することができる。

【0020】ポリプロピレン樹脂1)は、上記の2つ以上の異なる分子量を有するプロピレン重合体から構成されるが、本発明の目的を損なわない範囲であれば、他の樹脂成分を含んでもよい。他の樹脂成分としては、プロピレンと他の α -オレフィンに由来する成分から構成され、他の α -オレフィン含有量が30重量%以上70重量%以下であるプロピレン- α -オレフィン共重合体が挙げられる。ここで、他の α -オレフィンとしては、エチレン、ブテン-1が挙げられ、エチレンが好ましい。

【0021】本発明に有用なプロピレン重合体の製造には、慣用のチーグラ-ナッタ触媒を好適に使用するこ

とができる。例えば、三塩化チタン型触媒の例として、四塩化チタンを種々の方法で還元した後ボールミル等で粉碎したものを、さらにアミン、エーテル、硫黄、ハロゲンの誘導体、有機もしくはリン化合物と共粉碎処理して得られた固体触媒を、ハロゲンを含む有機アルミニウムと組み合わせて重合に供する方法を挙げることができる。また、マグネシウム担持型触媒の例として、マグネシウム化合物を溶媒に溶解した後、ハロゲン化剤でハロゲン化マグネシウムを析出させ、これを種々の電子供与体の存在下もしくは非存在下にチタン化合物と処理して触媒を製造する方法(特開昭54-40293号公報、特開昭56-811号公報、特開昭58-183708号公報、特開昭58-183709号公報参照)などにより得られた固体触媒成分を珪素化合物等の電子供与体、有機アルミニウムと組み合わせて重合に供する方法が挙げられる。

【0022】また、メタロセン化合物および助触媒からなるメタロセン触媒を用いることも可能である。使用可能なメタロセン化合物は、プロピレンを立体規則的に重合させるものであれば特に制限はなく、より具体的に示すと、ビス(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペンタジエニル)(1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、(3-メチルシクロペンタジエニル)(1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライドなどである。なお、これらのメタロセン化合物のジルコニウムをチタンやハフニウム等の他の金属で置き換えたもの、塩素原子を他のハロゲンや水素原子、アミド基、アルコキシ基、メチル基やベンジル基などの炭化水素基で置き換えたものも何ら制限無く使用することができる。

【0023】助触媒としては、特に限定されるものではないが、アルミノキサン、具体的にはメチルアルミノキサンが用いられるほか、非配位性イオン含有化合物が微粒子担体上に化学結合したものをを用いることも可能である。非配位性イオン含有化合物が微粒子担体上に化学結合した助触媒は、メタロセン触媒の助触媒として有効な非配位性イオン含有化合物が、共有結合やイオン結合等の化学結合により微粒子担体上に結合したものであり、例えば、W096/41808、W097/19959、特開平7-501573号公報、特開平10-120727号公報などに記載されている。

【0024】本発明に用いられる2つ以上の異なる分子量のプロピレン重合体からなるポリプロピレン樹脂1)の製造方法としては、2槽以上の重合槽を用いて連続的に行う重合や、1槽以上の重合槽を回分式に使用する重合、またはこれらを組み合わせて行う重合において、分

10

20

30

40

50

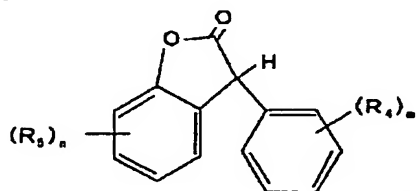
子量の異なる成分を逐次的に重合する方法がある。これらは、モノマーバルク重合、溶媒による懸濁重合、気相重合のいずれの重合方式によることも可能である。各重合段におけるHLMFRおよびMFRの調整は、分子量調節剤（水素など）の濃度を制御することにより行うことができる。本発明における高分子量成分を何れの段階で製造するかは特に限定されない。また、重合温度、重合圧力等の重合条件に制限はなく、公知の条件が適用できる。

【0025】また、押出機を用いて、かかる成分を熔融混練することや、予め逐次重合により高分子量プロピレン重合体成分を一定の割合で含有する重合体成分を製造した後、他の成分に熔融混練することでも製造できる。これらの熔融混合は、公知の混練機を用いて公知の混練条件により特に制限なく行うことができる。分子量の異なるプロピレン重合体成分を逐次的に重合する方法が、高分子量成分を均一に分散させ、製品外観を損なわない点でより好ましい。

【0026】上記で述べたポリプロピレン樹脂における他の樹脂成分は連続重合によりプロピレン重合体成分に連続して製造してもよいし、プロピレン重合体成分を重合後に熔融混合することも可能である。本発明で用いられるラクトン系添加剤2)とは、ラクトン構造を有する式a)で表される化合物であり、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ炭化水素基または置換炭化水素基であり、炭化水素基としては具体的にはアルキル基、アリール基が挙げられ、これらの炭化水素基はハロゲン、酸素、チッソを含む置換基により置換されていてもよい。アルキル基としては、メチル、エチル、i-プロピル、n-、i-もしくはt-ブチル基が挙げることができ、アリール基としてはフェニル基を挙げることができる。また、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれらのうちの2つ以上が互いに他と結合して飽和または不飽和の炭化水素環を形成していてもよい。好ましくは、 $R_1 \sim R_3$ のいずれか1つがアリール基であり、他のいずれか2つで環を形成しているものであり、具体的には下記式b)で表されるものである。

【0027】

【化3】



【0028】上式中、 R_1 および R_2 は、炭素数1~8のアルキル基であり、 m および n は1~3の整数である。 R_3 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、t-、i-もしくはn-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、t-ペンチル基などがあ

り、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、特にメチル基が好ましい。 R_3 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、t-ブチル基、t-ペンチル基などがあり、特に炭素数3~5の分枝アルキル基、特にブチル基が好ましい。また、 m および n は2が好ましい。

【0029】このラクトン構造を持つ化合物としては、具体的には、5, 7-ジ-t-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-t-ブチル-3-(3, 5-ジメチルフェニル)-H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-t-ブチル-3-(3, 4, 5-トリメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 6, 7-ジ-t-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-t-ブチル-3-(4-メチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5-t-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-t-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジメチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジメチル-3-(3, 5-ジ-t-ブチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-t-ブチル-3-(3, 5-ジ-t-ブチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-t-ペンチル-3-(3, 5-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-t-ペンチル-3-(3, 5-ジペンチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-t-ブチル-3-(3, 4-ジオクチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン等が挙げられる。特に5, 7-ジ-t-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンが好ましい。

【0030】その使用量は、ポリプロピレン樹脂1) 100重量部に対して0.005重量部以上2.0重量部以下であり、この範囲であると安定化効果の点で好ましい。また、本発明の樹脂組成物の所望の性能を発現させる上で2.0重量部を超える必要はない。本発明の樹脂組成物においては、これらのラクトン系化合物以外の添加剤を併用することができる。特に、いわゆるフェノール系、リン系、イオウ系の酸化防止剤と組み合わせて用いるのが望ましい。これらの具体的な例として、フェノール系酸化防止剤としては、n-オクタデシル-3-(3, 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ステ

アリル-β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等が挙げられる。

【0031】リン系酸化防止剤としては、トリイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニルホスファイト)、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等が挙げられる。

【0032】イオウ系酸化防止剤としては、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

【0033】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(A)は、ポリプロピレン樹脂(1)とラクトン構造を持つ式a)で表されるラクトン系添加剤(2)とを溶融混練し、造粒することによって製造することができる。製造に際しては、ポリプロピレン樹脂(1)を構成する成分とラクトン系添加剤(2)の混合、溶融、混練および造粒の各工程を同時に行ってもよいし、これらの工程を逐次に行ってもよい。

【0034】好ましくは、ポリプロピレン系樹脂組成物(A)の製造において、ポリプロピレン樹脂(1)における高分子量プロピレン重合体成分を含む重合体成分が溶融混練および造粒を経る前に、高分子量プロピレン重合体成分を含む成分とラクトン系添加剤(2)とを混合し、その後溶融混練および造粒を行うことが本発明の効果を十分に発現する上で好ましい。

【0035】また、この高分子量プロピレン重合体成分を含む成分を造粒する工程においては、比エネルギーが0.30KWH/kg以下であり、かつ、造粒押出機の各部位(造粒押出機の混練部や出口部)における樹脂温

度がいずれも400℃以下であるのが好ましい。上記の範囲であれば、臭気の増大や分子鎖切断による溶融張力の低下をきたすおそれは少ない。

【0036】より具体的には、分子量の異なる成分を逐次的に重合してポリプロピレン樹脂(1)を得る場合には、溶融混練および造粒工程は、重合工程、触媒失活工程、乾燥工程に続く連続の工程であっても、またポリマー粉として採取後、別途、造粒する工程であってもよい。また、分子量の異なる成分を別々の重合工程で得て、溶融混練によりポリプロピレン樹脂(1)を得る場合、高分子量プロピレン重合体成分を含む成分が重合後溶融混練工程を経る前に、ラクトン系添加剤(2)を混合して添加しておくことが分子量低下を避けるためにも望ましい。加えて、低分子量プロピレン重合体成分にも、溶融混練工程を経る前に、ラクトン系添加剤を添加してもよい。

【0037】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(A)のMFRは、0.1g/10分以上10g/10分以下である。この値が0.1g/10分未満では、極端に流れ性が悪く、造粒工程が困難となる。また、10g/10分超では、結果的に高分子量成分と、残りの樹脂成分との分子量差が大きくなり、分散性が極端に悪化する。

【0038】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(A)のPI値は、好ましくは4.0以上、より好ましくは4.5以上であり、さらに好ましくは5.0以上である。この値が4.0以上であると、十分な溶融張力を得ることができる。ここで、PI値とは、動的粘弾性測定による貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')とが等しくなる点における G' (単位: dyn/cm^2)の逆数の10³倍をいう。動的粘弾性測定とは、高分子の動的粘弾性を測定することをいい、通常の動的粘弾性を測定する装置で測定することができる。動的粘弾性を測定する装置として、例えば、レオメトリックス社製や岩本製作所製のメカニカルスペクトルメーターと呼ばれるものが挙げられる。具体的には、例えば、樹脂を気泡が入らないように230℃で5分間プレスで圧縮成形し、厚さ1.5mm、直径25mmの円盤状の測定用サンプルとし、測定はレオメトリックス社製のRheometer(RMS800)を使用して行う。1.4mmの間隙を置いて配置された直径25mmの平行プレートを使用して、190℃で、かつ、周波数範囲が0.01~150rad/secにて貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')を測定する。

【0039】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(A)は臭気が著しく改善されており、発泡、シート、ブロー成形用の材料として好適に用いられる。すなわち、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(A)は、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる揮発分量が10μg/g以下であるのが好ましい。ここで、ヘッドスベ

10

20

30

40

50

ースガスクロマトグラフによる揮発分量とは、以下で述べる方法により測定された値である。

【0040】測定装置：ヘッドスぺーサーを有するガスクロマトグラフ、カラムとして炭化水素用TC-1（キャピラリー長60M、内径0.25mm、液相膜厚1.0μm）を用いる。

測定条件：ヘッドスぺーサーにおいては試料加熱温度120℃、試料加熱時間60分、試料注入量0.8ml、シリンジ温度120℃、ガスクロマトグラフにおいてはインジェクション温度は200℃、カラム温度は60℃で2分間保持した後昇温速度5℃/分で220℃まで昇温、220℃で11分間保持する。

【0041】測定：標準サンプルとしてノルマルヘキサンの一定量をバイアル瓶に注入し、上記測定条件におけるクロマトグラフ検出ピークの面積を求める。次に、造粒されたペレット状の組成物を一定量秤り取り、上記測定条件で測定を行う。ここで検出されたピークの面積は、同条件において炭素数11のノルマルウンデカンの場合に検出される時間まで、積算される。

【0042】揮発分量の計算：標準サンプルであるノルマルヘキサンの注入量とピーク面積、および組成物試料の重量とピーク積算面積から、組成物重量あたりの揮発分のノルマルヘキサン換算重量値が得られる。これを揮発分量といい、重量分率で表される。より具体的な測定装置および測定条件としては、ガスクロマトグラフ：SIMAZUGC-14A装置、データ処理装置：C-R4ADa t a処理装置、ヘッドスぺーサー：SIMAZUHSS-2B型、HSS-2B型専用バイアル瓶、テフロン（登録商標）加工シリコンパッキン・アルミシール、密閉治具（ハンドクリッパー）、天秤（精度10mg）の装置および用具を使用する。

【0043】ヘッドスペースガスクロマトグラフ測定は、SIMAZUHSS-2B型専用バイアル瓶に試料3.0±0.01gを直示天秤で秤り取り、テフロンパッキン、アルミシールを用い、バイアル瓶をハンドクリッパーで密閉した試料入りバイアル瓶を使用し、ヘッドスぺーサー条件を試料加熱温度120℃、試料加熱時間60分間、試料注入量0.8ml、シリンジ温度120℃、GCサイクル時間55分間とし、ガスクロマトグラフ条件をINJECTIONTEMP.は200℃、COLUMNTEMP.は60℃で2分間ホールド、5℃/分で220℃まで昇温、220℃で11分間ホールド、COLUMNは炭化水素用TC-1（キャピラリー60M、内径0.25mm、ID、df=1.0μm）、DETECTORTEMP.は200℃、CARRIERGASはHe（2.4atm、40ml/分）、DETECTORはFID、H₂/Air=1.0/0.5kg/cm²として行う。

【0044】本発明のプロピレン系樹脂組成物（A）は、ブロー、発泡、シート成形時の押出成形性に優れ、

これらの用途に好適に使用できる。すなわち、ブロー成形においては、熔融バリソンのドロウダウンが小さく、またシート成形においては、真空成形等の賦形前の半熔融時にシートが垂れ下がりにくい。また、発泡成形においては、可能な最大発泡倍率が大きくなり、また発泡成形可能な温度管理範囲も広がる。

【0045】本発明における枝分かれ指数0.9未満のポリプロピレン系樹脂3）とは、欧州特許190889号に記載された方法で放射線を照射して枝分かれを生じさせた、ゲルを含まないポリプロピレン系樹脂をいう。放射線処理の具体的な方法としては、直鎖状ポリプロピレンを、500～4,000キロボルトの加速電位を有する電子線発生器により発生させた電子線を1～12Mrad照射する方法が挙げられる。ここで、枝分かれ指数は135℃でデカヒドロナフタレン中に溶解した重合体の固有粘度の測定により算出されるもので、その値が0.9未満であると長枝分枝の程度が大きく、熔融張力を高める効果の高いものである。放射線処理したポリプロピレン系樹脂のMFRは0.5～10g/10分であるのが好ましい。

【0046】上記の枝分かれ指数0.9のポリプロピレン系樹脂3）は、歪み硬化伸長粘性を有し、これは180℃の雰囲気温度下で熔融した重合体をレオメトリックス社製のRME伸張レオメータを用いて歪速度0.1/secで測定して観察されるものであり、熔融張力が高く、発泡成形性に優れたものである。このようなことから、この成分3）を配合した組成物は特に発泡体および発泡シートの用途として好ましく用いられるものである。

【0047】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物（B）は、ポリプロピレン系樹脂組成物（A）100重量部と、前記枝分かれ指数0.9のポリプロピレン系樹脂3）1～50重量部、好ましくは5～30重量部を含み、高い熔融張力を有するため、発泡成形、熱成形に適したものである。このポリプロピレン系樹脂3）の配合量が1重量部未満では、発泡倍率を上げ、熱成形性を向上させる効果が不十分となり、50重量部を超えると加えて発泡倍率が低下する。

【0048】本発明において、枝分かれ指数0.9のポリプロピレン系樹脂3）における枝分かれ指数は、ポリプロピレン系樹脂に合まれる長鎖分岐の程度を定量化したものであり、0.9未満、好ましくは0.3～0.5である。ここで、枝分かれ指数は、下記式

$$g' = [IV]br / [IV]lin$$

（式中、g'は分岐指数であり、[IV]brは枝分かれしたプロピレン重合体物質の固有粘度であり、[IV]linは実質的に同一の重量平均分子量の、主にアイソタクチックの半結晶性線状プロピレン重合体物質の固有粘度である）により示される。前記固有粘度の比g'は非線状重合体の枝分かれの程度の尺度である。ブ

ロビレン重合体物質の固着粘度の測定法は、エリオット (Elliott) はか、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス (J. APP. Poly. Sci.), 14, pp 2947-2963 (1970) に記載されている。

【0049】重量平均分子量は種々の方法で測定できる。しかし、ここに好ましく使用された方法は、低角度レーザー光散乱測光による方法であり、それはマコネル (MacConnel) によりアメリカン・ラボラトリー (Am. Lab.) 1978年5月号中の「低角度レーザー光散乱による重合体分子量および分子量分布」と題する論文に開示されている。

【0050】本発明における伸張粘度は、流体または半流動性物質が伸張変形を受ける場合の粘度である。伸張粘度は、一定歪速度で溶融状態における試料に伸張歪を与えたときに発生する応力および歪みを測定する装置により測定することができる。そのような装置の1つは、ムンステッド (Munsted) 、ジャーナル・オブ・レオロジー (J. Rheology) 、23、(4)、pp 421-425 (1979) に記載され、図示されている。類似の設計の市販装置は、レオメトリックス社製のRME伸張レオメータである。本発明に用いられる放射線処理したポリプロピレン樹脂3)は、実質的に同じ重量平均分子量の線状ポリプロピレンと比較して一定速度で伸張されると、破断に至るまでに急激に粘度が上昇する歪硬化伸張粘性を示す。

【0051】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (B) のMFRは、0.5g/10分以上10g/10分以下であるのが好ましい。このMFRが0.5g/10分より小さいと、流動性が低下するため発熱を起したり、樹脂圧力の上昇を招き、押出成形において生産性が低下したり、製品の均一性が低下するおそれがある。特に、発泡成形のような正確な温度制御が要求される成形加工では、成形性が悪化するおそれがある。MFRが10g/10分を超えると、発泡成形において気泡が保持できなくなるため、発泡倍率が著しく低下し、表面状態が悪化するおそれがある。

【0052】本発明において、成分 (A) と成分3) の配合方法に特に限定はなく、均一に混合されればよい。例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、タンブラーなどの攪拌装置を使用して3分以上の攪拌を行う。かくして得られた混合物を溶融混練するには、1軸押出機、2軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー等の通常の混練装置を使用すればよい。

【0053】本発明のポリプロピレン樹脂組成物を製造する際には、組成物の特性を損なわない範囲で、各種の添加剤、配合剤、充填剤等を添加することができる。これらを具体的に示せば、酸化防止剤 (耐熱安定剤)、紫外線吸収剤 (光安定剤)、帯電防止剤、防蟻剤、難燃剤、滑剤 (スリップ剤、アンチブロッキング剤)、ガラ

スフィラー等の無機充填剤、有機充填剤、補強剤、着色剤 (染料、顔料)、香料等が挙げられる。

【0054】さらに、例えば、発泡成形用として用いる場合、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、気泡膜固化過程においてポリプロピレン系樹脂を速やかに固化させる目的で公知の造核剤の必要量を添加してもよい。例えば、カルボン酸類の金属塩、ジベンジリデンソルビトール誘導体、ホスフェート金属塩、タルクなどの無機化合物が挙げられる。具体例としては、安息香酸ナトリウム、アジピン酸アルミニウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、1, 3, 2, 4-ジベンジリデンソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3-p-クロロベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、ナトリウム-ビス (4-tert-ブチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-ビス (4-tert-メチルフェニル) ホスフェート、カリウム-ビス (4-tert-ブチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェートならびにタルク、炭酸カルシウムなどが挙げられる。これらの造核剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

【0055】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、シート、ブロー、発泡などの押出成形用途に好適に用いることができる。これらの成形においては公知の成形方法を適用することができる。発泡体の成形方法としては、分解型発泡剤または揮発性発泡剤とともにポリプロピレン樹脂組成物を押出機によって押し出す方法を採用でき、例えば、本発明のポリプロピレン樹脂組成物を、分解型発泡剤とともに押出機により溶融可塑化し、ダイヘッドからスクリュウ回転、ブランジャー、アキュームレーター等により押し出し、発泡させる方法 (化学発泡) や、タルクなどの気泡核剤とともに押出機により押し出し、押出機内の溶融状態の樹脂に揮発性発泡剤を注入し、ダイヘッドからスクリュウ回転、ブランジャー、アキュームレーター等により押し出し、発泡させる方法 (ガス発泡) などがある。成形に際して2台以上の押出機を用い、一方に本発明のポリプロピレン系樹脂組成物、他方に異なる樹脂を供給して、それぞれの押出機からダイヘッドに供給することにより、2層以上からなる成形体をつくることも可能である。

【0056】発泡剤としては、揮発性発泡剤、分解型発泡剤などが挙げられる。揮発性発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、イソブタン、ネオペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロブタン、シクロペンタンなどの環式脂肪族炭化水素、メチルクロライド、メチレンクロライド、ジクロロフルオロメタン、クロロトリフルオロメタ

ン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、モノクロロペンタフルオロエタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン、1, 2-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる、また、分解型発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどが挙げられる。これらの発泡剤は、2種以上を混合して用いることもできる。

【0057】発泡剤の配合量は、発泡剤の種類および所望する発泡倍率により異なるが、ポリプロピレン系樹脂組成物100重量部に対して一般に0.1~30重量部であるのが好ましく、0.2~20重量部がより好ましい。また、発泡に際し、気泡調整剤として、タルク、微細珪酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカなどの無機粉末、多価カルボン酸の酸性塩、多価カルボン酸と炭酸ナトリウムもしくは重炭酸ナトリウムの反応物などを少量配合してもよい。さらに、発泡収縮防止剤としてラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、N-メチルステアリン酸アミド、N-エチルステアリン酸アミド、N,N-ジステアリン酸アミド、ジラウリン酸アミド、ジステアリン酸アミド、ジパルミチン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、エイコシルアミン、デコシルアミン、N-メチルオクタデシルアミン、N-エチルオクタデシルアミン、ヘキサデシルプロピレンアミン、オクタデシルプロピレンアミンなどの飽和高级アルキルアミンなどを配合してもよい。

【0058】目的の用途に応じた、所望の断面形状、幅、厚みを有する発泡体の成形方法としては、上記発泡体成形方法として挙げた押出機を用いて、ロッド状、シート状、またはボード状物品を得る様々な方法を用いることができるが、押出機に円形ダイまたは異形ダイを用いてロッド状物品を得る方法、押出機にTダイを取り付け、シート状またはボード状に押し出し、発泡シートを得る方法、サーキュラーダイを取り付け、円筒状に押し出した後、1箇所以上を切り開き、発泡シートを得る方法が適している。円形ダイ、異形ダイまたはTダイを取り付け、シート状に押し出し、発泡シートを得る方法では、ロール、キャタピラー等の引取機を用いて発泡体を引き取りつつ、冷却装置を備えたロール、金属板、金型、水槽等を用いてリップから出た発泡シートの厚みの制御、表面の平滑化を行うことが望ましい。サーキュラーダイを取り付け、円筒状に押し出した後、1箇所以上を切り開き、発泡シートを得る方法では、同様に、引取

機を用いてシートを引き取りつつ、冷却装置を備えた金属製の筒にリップから出た筒状の発泡体を被せ、冷却しつつ、発泡体をシート状に固定し、表面を平滑にしてから、切り裂くことが望ましい。

【0059】このようにして得られる本発明の発泡成形体は、精密機器、電気製品などの梱包緩衝材用途に好適であるが、建築分野などの断熱材、食品などの包装材料、物品、壁面などの保護シート、鞆、文具、ドアなどの芯材としても用いることができる。また、得られた発泡シートを加熱により軟化させ、金型により容器形状に加工することによって成形し、食品トレイ、段ボール箱の中仕切りトレイ、ボウル、弁当容器、惣菜容器、コップ、どんぶり、蓋等、食品容器、雑貨容器、部品容器として用いることもできる。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の発泡成形用途の中でも特に好適なものは、発泡シート成形分野である。かかる発泡シートの具体的な用途としては、食品用トレイ、コップ、どんぶり、小物入れ、ファイル表紙、書類ケース、壁面保護材、パネル、通箱、箱内部の仕切り、浮揚材などが挙げられる。

【0060】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、発泡成形体の中でも特に発泡シート成形に適したものである。発泡シートを用いた所望の容器の成形方法としては、製造した発泡シートの両端をクランプしたままヒーター等で加熱軟化させ、雌型と雄型、あるいは雌型のみとシートの隙間を真空にし、可塑化軟化したシートを金型に密着させて賦形し、冷却後金型から成形品を取り出すことにより成形品を安価に大量生産する真空成形法を用いることができる。シートの加熱に熱板を用いることや、シートを金型に密着させるためにブラグおよび圧空等を利用することも可能である。

【0061】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに説明する。実施例、比較例中の各成分として、以下のものを使用した。

ポリプロピレン系樹脂組成物(A)を構成する成分:

1. ポリプロピレン樹脂(1)を構成する成分

PP-A

特開平3-62805号公報の実施例1に記載の方法で調製した固体触媒成分とトリエチルアルミニウムとジシクロペンチルジメトキシシランからなる触媒成分およびプロピレンモノマーを、容積の等しい連続する2つの重合槽の一段目重合槽に供給した。一段目重合槽において、トリエチルアルミニウムはプロピレンモノマー当たりのモル分率で100モルppmとなるように、またジシクロペンチルジメトキシシランはトリエチルアルミニウムに対してモル比で0.15となるように供給された。一段目重合温度は80℃、二段目重合温度は70℃であった。

【0062】一段目重合槽で、水素濃度を調整して、高分子量ホモプロピレン重合体成分を重合したのち、続く

二段目重合槽で水素濃度を調整して低分子量ホモプロピレン重合体成分を重合し、ポリプロピレン樹脂を得た。各重合槽の熱収支から計算した一段／二段重合量比は50／50であった。また、一段目重合槽より採取した高分子量プロピレン重合体成分のHLMFRは5g／10分、二段目重合槽より採取したポリプロピレン樹脂のMFRは0.3g／10分であった。以下、このポリプロピレン樹脂をPP-Aとする。

【0063】PP-B

PP-Aと同様にして、一段／二段重合量比が50／50であり、一段目重合槽より採取した高分子量プロピレン重合体成分のHLMFRが0.1g／10分であり、二段目重合槽より採取したポリプロピレン樹脂のMFRが0.25g／10分であるポリプロピレン樹脂PP-Bを得た。

【0064】PP-C

PP-Aと同様にして、一段／二段重合量比が50／50であり、一段目重合槽より採取した高分子量プロピレン重合体成分のHLMFRが30g／10分であり、二段目重合槽より採取したポリプロピレン樹脂のMFRが0.4g／10分であるポリプロピレン樹脂PP-Cを得た。

【0065】PP-D

また、単段の重合槽に、樹脂PP-Aの製造に関して上記した、触媒成分とプロピレンを供給し、トリエチルアルミニウムを重合槽においてプロピレンモノマー当たりのモル分率で100モルppm、またジシクロベンチルジメトキシシランをトリエチルアルミニウムに対しモル比で0.15となるように供給した。これにより、MFRが0.4g／10分であるポリプロピレン樹脂PP-Dを得た。

【0066】PP-E

モンテル・エスディーケイ・サンライズ(株)製PM802A(MFR20g／10分のプロピレン単独重合体)

PP-F

モンテル・エスディーケイ・サンライズ(株)製PM801A(MFR13g／10分のプロピレン単独重合体)

PP-G

モンテル・エスディーケイ・サンライズ(株)製PM761A(MFR7.5g／10分の耐衝撃性ポリプロピレン(HIPP))

2. ラクトン系添加剤

5, 7-ジ-*t*-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン(CAS. No. 181314-48-7)(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名HP-136(以下、HP-136と記す))

3. フェノール系酸化防止剤

チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名IRGANOX1010(以下、I-1010と記す)

4. リン系酸化防止剤

チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名IRGAFOS168(以下、I-168と記す)

5. その他

淡南化学工業(株)製、商品名ステアリン酸カルシウム(以下、CA-STと記す)

なお、以下の例中における物性は、以下の方法で測定したものである。

【0067】(1)ブロー成形性、シート成形性、発泡成形性の指標として、溶融張力を測定した。溶融張力は、東洋精機製作所(株)製のRCT-50KRAFを用い、シリンダー温度230℃、オリフィスL/D=8.0/2.095mm、ピストン降下速度20mm/分、引取速度6.28m/分の条件で行ったときにかかる荷重(g)で表した。

【0068】(2)PI値は、ポリプロピレン系樹脂組成物を気泡が入らないように230℃で5分間プレスして、厚さ1.5mm、直径25mmの円盤状の試験片を作成した後、レオメトリックス社製のレオメータ(Rheometer)RMS800を用い、1.4mmの間隙において配置された直径25mmのバラレルプレート間に試験片を装填して、230℃で、かつ、周波数範囲0.01~150rad/secにて、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')を測定し、 G' と G'' とが交わる点における G' (単位: dyn/cm²)の逆数の105倍で表した。

【0069】(3)ヘッドスペースガスクロマトグラフによる揮発分量(HS-GC値)の測定は、以下のように行つた。

測定装置:ガスクロマトグラフ装置としてSIMAZUGC-14A、データ処理装置としてC-R4Adat a処理装置、ヘッドスパーサーとしてSIMAZUHS-2B型、HSS-2B型専用バイアル瓶、カラムとして炭化水素用TC-1(キャピラリー長60M、内径0.25mm、液相膜厚1.0μm)を用いた。

【0070】測定条件:ヘッドスパーサーにおいては試料加熱温度120℃、試料加熱時間60分、試料注入量0.8ml、シリンジ温度120℃、ガスクロマトグラフにおいてはキャリアーガスはHe(2.4atm、40ml/分)、検出器はFID、検出器温度は200℃、 H_2 /Air=1.0/0.5kg/cm²、インジェクション温度は200℃、カラム温度は60℃で2分間保持した後、昇温速度5℃/分で220℃まで昇温、220℃で11分間保持した。

【0071】測定:まず標準サンプルとしてノルマルヘキサンをバイアル瓶に注入し、上記測定条件におけるクロマトグラフ検出ピークの面積を求めた。次に、造粒されたベレット状のポリプロピレン系重合体組

成物を一定量秤り取り、上記測定条件で測定を行った。ここで検出されたピークの面積は、同条件において炭素数11のノルマルウンデカンの場合に検出される時間まで積算された。

【0072】揮発分量の計算：標準サンプルであるノルマルヘキサンの注入量とピーク面積および組成物試料の重量とピーク積算面積から、組成物の重量あたりの揮発分のノルマルヘキサン換算重量値を得た。これを揮発分量とし、重量分率($\mu\text{g/g}$)で表した。

(4) 臭いは、広口共栓付ガラス瓶(容量250ml、66mm ϕ ×126mmH)にポリプロピレン系樹脂組成物を約半分程度入れ、50 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ に温度制御された熱風循環恒温乾燥機で30分間加温した後、広口共栓付ガラス瓶を取り出し、栓を取ると同時にサンプルの臭いを嗅ぎ、その臭いの程度の良好、不良を評価した。

【0073】(5) フィッシュ・アイは、吉井鉄工(株)製、25mm ϕ Tダイ成形機を用いて、押出温度240 $^{\circ}\text{C}$ 、スクリュウ回転数30rpm、ダイリップ幅1.0mm、引取速度1.8m/分、ロール温度40 $^{\circ}\text{C}$ で成形した50 μm 厚のフィルム成形品を用い、そのフィッシュ・アイの程度の良好、不良を評価した。

(6) MFRは、JIS K7210(1999)に準じ、230 $^{\circ}\text{C}$ において、荷重2.16kgで測定した。

【0074】(7) HLMFRは、JIS K7210(1999)に準じ、230 $^{\circ}\text{C}$ において、荷重21.6kgで測定した。

実施例1

PP-Aの100重量部に、HP-136を0.03重量部、I-1010を0.085重量部、I-168を0.085重量部、CA-STを0.08重量部加えて混合した後、ナカタニ機械(株)製、NVC50型m/m押出機(特殊ダルメージシングルスクリュウ、50mm ϕ 、L/D=32)を用いて、スクリュウ回転数150rpm、シリンダー設定温度300 $^{\circ}\text{C}$ 、仕上処理量24.0kg/hrなる条件で造粒し、ポリプロピレン系樹脂組成物(A)を得た。その際の比エネルギーは0.26KWH/kg、樹脂温度は320 $^{\circ}\text{C}$ であった。

【0075】このポリプロピレン系樹脂組成物のMFRは0.38g/10分、PI値は5.5、溶融張力は8.0g、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる揮発分量は4.2 $\mu\text{g/g}$ 、臭いは良好であった。また、このポリプロピレン系樹脂組成物のフィルム成形品のフィッシュ・アイは良好であった。

実施例2

PP-Aの100重量部に、HP-136を0.06重量部、I-1010を0.17重量部、I-168を0.17重量部、CA-STを0.08重量部加えて混合した後、実施例1と同様な造粒押出条件で造粒し、ポリプロピレン系樹脂組成物(A)を得た。その際の比エネルギーは0.27KWH/kg、樹脂温度は322 $^{\circ}\text{C}$

であった。

【0076】このポリプロピレン系樹脂組成物のMFRは0.34g/10分、溶融張力は8.2g、PI値は5.3、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる揮発分量は3.4 $\mu\text{g/g}$ 、臭いは良好であった。また、このポリプロピレン系樹脂組成物のフィルム成形品のフィッシュ・アイは良好であった。

実施例3

PP-Aを採取後、重合工程に引き続き造粒工程において、PP-Aの100重量部に、HP-136を0.03重量部、I-1010を0.085重量部、I-168を0.085重量部、CA-STを0.08重量部加えて混合し、神戸製鋼所製LCM300G(異方向噛み合い型2軸ローター、330mm ϕ 、L/D=10)を用いて、ローター回転数340rpm、ゲート開度30%、仕上処理量7.0ton/hrなる条件で造粒し、ポリプロピレン系樹脂組成物(A)を得た。その際の比エネルギーは0.24KWH/kg、樹脂温度は385 $^{\circ}\text{C}$ であった。

【0077】このポリプロピレン系樹脂組成物のMFRは0.28g/10分、溶融張力は10.2g、PI値は7.2、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる揮発分量は5.8 $\mu\text{g/g}$ 、臭いは良好であった。また、このポリプロピレン系樹脂組成物のフィルム成形品のフィッシュ・アイは良好であった。

実施例4

PP-Aの60重量部およびPP-Dの40重量部に、HP-136を0.03重量部、I-1010を0.085重量部、I-168を0.085重量部、CA-STを0.08重量部加えて混合した後、実施例1と同様の造粒押出条件で造粒し、ポリプロピレン系樹脂組成物(A)を得た。その際の比エネルギーは0.25KWH/kg、樹脂温度は318 $^{\circ}\text{C}$ であった。

【0078】このポリプロピレン系樹脂組成物のMFRは0.35g/10分、溶融張力は7.1g、PI値は5.0、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる揮発分量は4.3 $\mu\text{g/g}$ 、臭いは良好であった。また、このポリプロピレン系樹脂組成物のフィルム成形品のフィッシュ・アイは良好であった。

比較例1

PP-Aの100重量部に、I-1010を0.12重量部、I-168を0.12重量部、CA-STを0.08重量部加えて混合した後、実施例1と同様の造粒押出条件で造粒し、ポリプロピレン系樹脂組成物(A)を得た。その際の比エネルギーは0.24KWH/kg、樹脂温度は319 $^{\circ}\text{C}$ であった。

【0079】このポリプロピレン系樹脂組成物のMFRは0.47g/10分、溶融張力は5.8g、PI値は4.6、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる揮発分量は12.9 $\mu\text{g/g}$ 、臭いは不良であった。実施例

1と比較してMFRの上昇、熔融張力の低下、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる揮発分量の増加、臭いが不良であることが確認された。

【0080】一方、このポリプロピレン系樹脂組成物のフィルム成形品のフィッシュ・アイは良好であった。

比較例2

PP-Bの100重量部に、HP-136を0.03重量部、I-1010を0.085重量部、I-168を0.085重量部、CA-STを0.08重量部加えて混合した後、実施例1と同様の造粒押出条件で造粒し、ポリプロピレン系樹脂組成物(A)を得た。その際の比エネルギーは0.29KWH/kg、樹脂温度は326℃であった。

【0081】このポリプロピレン系樹脂組成物のMFRは0.36g/10分、熔融張力は10.0g、PI値は15、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる揮発分量は4.2μg/g、臭いは良好であった。一方、このポリプロピレン系樹脂組成物のフィルム成形品にはフィッシュ・アイが多数観察された。

*

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
PP-A	重量部	100	100	100	60	100	—	—
PP-B	重量部	—	—	—	—	—	100	—
PP-C	重量部	—	—	—	—	—	—	100
PP-D	重量部	—	—	—	40	—	—	—
HP-136	重量部	0.03	0.06	0.03	0.03		0.03	0.03
I-1010	重量部	0.085	0.17	0.085	0.085	0.12	0.085	0.085
I-168	重量部	0.085	0.17	0.085	0.085	0.12	0.085	0.085
CA-ST	重量部	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
造粒押出機		NVC50φ	NVC50φ	LCM300G	NVC50φ	NVC50φ	NVC50φ	NVC50φ
比エネルギー	KWH/Kg	0.26	0.27	0.24	0.25	0.24	0.29	0.23
樹脂温度	℃	320	322	385	318	319	326	315
MFR	g/10分	0.38	0.34	0.28	0.35	0.47	0.36	0.44
熔融張力	g	8	8.2	10.2	7.1	5.8	10	6.5
PI	—	5.5	5.3	7.2	5	4.6	15	3.5
HS-GC値	—	4.2	3.4	5.8	4.3	12.9	4.2	3.9
臭い	—	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好
フィルム外観	—	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好

【0085】本発明によれば、熔融張力に優れ、臭気成分が少なく、成形性に優れたポリプロピレン樹脂組成物が提供される。以下の例においては、化学発泡成形、ガス発泡成形は、下記の方法により行った。

化学発泡成形

*比較例3

PP-Cの100重量部に、HP-136を0.03重量部、I-1010を0.085重量部、I-168を0.085重量部、CA-STを0.08重量部加えて混合した後、実施例1と同様の造粒押出条件で造粒し、ポリプロピレン系樹脂組成物(A)を得た。その際の比エネルギーは0.23KWH/kg、樹脂温度は315℃であった。

【0082】このポリプロピレン系樹脂組成物のMFRは0.44g/10分、熔融張力は6.5g、PI値は3.5、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる揮発分量は3.9μg/gで、臭いは良好であった、実施例と比較してMFRの上昇、熔融張力の低下が確認された。一方、このポリプロピレン系樹脂組成物のフィルム成形品のフィッシュ・アイは少なく、良好であった。

【0083】上記の結果を下記の表1にまとめて示す。

【0084】

【表1】

50 得られたポリプロピレン系樹脂組成物100重量部に対し発泡剤マスターバッチ(永和化成(株)製EE405)2.5重量部をドライブレンドし、単軸押出機(400mmφ、L/D28)に投入し、210℃に加熱し、熔融混練して、スリットダイ(幅300mm、ギャ

ップ0.6mm)から吐出速度20kg/hで押し出した。押し出されたポリプロピレン系樹脂組成物を金属ロールで冷却して引き取り、厚み0.8mm、幅300mmの発泡シートを作成した。

【0086】ガス発泡成形

得られたポリプロピレン系樹脂組成物を二軸押出機(57mmφ、L/D40)に投入し、二軸押出機中で溶融させ、ポリプロピレン系樹脂組成物100重量部に対し1重量部の二酸化炭素を押出機中に注入し、175℃で、サーキュラーダイ(150mmφ、ギャップ0.5mm)から、90kg/hで押し出し、筒状の発泡体を引き伸ばして切り開くことにより、厚み1.5mm、幅800mmの発泡体を得た。

【0087】以下の実施例および比較例に示される発泡倍率、表面状態、真空成形性は下記の方法により測定した。

(8)発泡倍率は、使用した樹脂の密度を得られた発泡体の見かけ密度で割った値で示される。ここで、見かけの密度は、JIS K7112-1980のA法(水中置換法)にしたがって測定した。ただし、発泡体の密度測定においては、試験片数を8個とし、平均値を求めた。

【0088】(9)表面状態は、目視により下記の5段階で評価した。

1:穴が空いている。2:表面に凹凸がある。3:ピンホールがある。4:平滑である。5:光沢がある。

(10)真空成形性は、(株)浅野研究所製型式FLX-02を用い、265mm幅の発泡シートを用いて、下記条件にて容器形状(開口部直密64mm、底部直径50mm、深さ52mm)の真空成形を行なった。成形品の外観により罐の有無、偏肉の善し悪し、穴あきの発生などの真空成形性を下記の5段階で評価した。

【0089】1:穴が空き作成できない。2:容器形状であるが穴が空いている。3:容器形状であるが薄肉部がある。4:容器形状である。5:容器形状で光沢がある。

成形条件

プラグアシスト:有り(アシスト率43%)

上ヒーター温度:450℃

下ヒーター温度:450℃

加熱時間:25秒

上テーブル遅れ:1秒

上テーブル時間:10秒

下テーブル遅れ:0.8秒

下テーブル時間:10秒

金型温度:60℃

真空遅れ:3秒

冷却時間:10秒

離型時間:1.7秒

実施例5

PP-Aの100重量部に對し、HP-136を0.03重量部、I-1010、I-168およびステアリン酸カルシウムCA-STをそれぞれ0.08~0.2重量部をヘンシェルミキサーで配合し、単軸押出機(ナカタン機械(株)製、NVC50型m/m押出機(特殊ダルメージシングルスクリュウ、50mmφ、L/D=32))を用いて、スクリュウ回転数150rpm、シリンダー設定温度300℃、仕上処理量24.0kg/hrなる条件で造粒した。この際の比エネルギーは0.26KWh/kgであり、上記造粒物のMFRは0.38g/10分、PI値は5.5であった。

【0090】得られた組成物を、PP-A20重量%に対してPP-E80重量%と混合して得られた混合物100重量部に對し、成分3)としてMFR3g/10分の放射線照射処理した、枝分かれ指数0.35で、歪み硬化伸長粘性を有するポリプロピレン系樹脂(モンテル・エスディー・サンライズ(株)製PF814)を10重量部ブレンドし、単軸押出機(ナカタン機械(株)製、NVC50型m/m押出機(特殊ダルメージシングルスクリュウ、50mmφ、L/D=32))を用いて、スクリュウ回転数150rpm、シリンダー設定温度230℃、仕上処理量24.0kg/hrなる条件で造粒し、MFRが7.2g/10分の、目的とするポリプロピレン系樹脂組成物(B)を得た。

【0091】得られたポリプロピレン系樹脂組成物を用い、化学発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価したところ、発泡倍率は2.2倍、表面状態は5、真空成形性は5であった。

実施例6

実施例5と同じポリプロピレン系樹脂組成物(B)を用い、ガス発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価したところ、発泡倍率は2.3倍、表面状態は5、真空成形性は5であった。

【0092】実施例7

PP-Aを30重量%、PP-Eを70重量%とし、成分3)を配合しなかったこと以外は実施例5と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物(B)を作成し、化学発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価した。組成物のMFRは5.7g/10分、発泡倍率は2.1、表面状態は5、真空成形性は4であった。

【0093】実施例8

PP-Aを20重量%、PP-Fを80重量%としたこと以外は実施例7と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物(B)を作成し、化学発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価した。MFRは5.9g/10分であった。発泡倍率は2.1、表面状態は5、真空成形性は4であった。

【0094】実施例9

PP-Fの代わりにPP-Gを用いた以外は実施例8と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物(B)を作成

10

20

30

40

50

し、化学発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価した。MFRは4.0g/10分であった。発泡倍率は2.1、表面状態は5、真空成形性は4であった。

【0095】実施例10

実施例5と同じ重量比でPP-A、PP-Eおよび成分3)を同時にヘンシェルミキサーでブレンドし、単軸押出機(ナカニ機械(株)製、NVC50型押出機(特殊ダルメージシングルスクリー、50mmφ、L/D=32))を用いて、スクリー回転数150rpm、10シリンダー設定温度230℃、仕上処理量24.0kg*

* /hrなる条件で造粒し、MFRが7.5g/10分の、目的とするポリプロピレン系樹脂組成物(B)を得た。

【0096】得られたポリプロピレン系樹脂組成物を用い、化学発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価した。発泡倍率は1.9、表面状態は4、真空成形性は4であった。以上に記載した実施例の成分および評価結果を表2にまとめて記す。

【0097】

【表2】

表2

	単位	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリプロピレン樹脂1) ポリプロピレン樹脂 量	重量%	PP-A 20	PP-A 20	PP-A 30	PP-A 20	PP-A 20	PP-A 20
ポリプロピレン樹脂 量	重量%	PP-E 80	PP-E 80	PP-E 70	PP-F 80	PP-G 80	PP-E 80
ラクトン系添加剤2) (A)の合計100重量部に対する添加量	重量部	0.006	0.006	0.009	0.006	0.006	0.005
比エネルギー	KWh/kg	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	—
成分3)							
MFR	g/10分	3	3	—	—	—	3
枝分かれ指数	—	0.35	0.35	—	—	—	0.35
硬化性	—	あり	あり	—	—	—	あり
ポリプロピレン系樹脂組成物(A) 100重量部に対する量	重量部	10	10	0	0	0	10
ポリプロピレン系樹脂組成物(A) PI	—	5.4	5.4	6.1	5.3	5.2	—
MFR	g/10分	9.7	9.7	5.7	5.9	4.0	—
ポリプロピレン系樹脂組成物(B)のMFR	g/10分	7.2	7.2	—	—	—	7.5
発泡成形評価							
発泡成形方法	—	化学発泡	ガス発泡	化学発泡	化学発泡	化学発泡	化学発泡
倍率	倍	2.2	2.3	2.1	2.1	2.1	1.9
表面状態	—	5	5	5	5	5	4
真空成形性	—	5	5	4	4	4	4

を0.0005重量部とした以外は、実施例8と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物(B)を作成し、化学発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価した。MFRは9.1g/10分であった。発泡倍率は1.8、表面状態は3、真空成形性は2であった。

【0099】比較例5

PP-Aを8重量%、PP-Fを92重量%とした以外は、実施例8と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物(B)を作成し、化学発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価した。MFRは8.9g/10分であった。発泡倍率は1.8、表面状態は3、真空成形性は2であった。

【0100】比較例6

PP-A 8重量%およびPP-F 92重量%の樹脂100重量部に対して成分3)を10重量部とした以外は、実施例8と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物(B)を作成し、化学発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価した。MFRは8.0g/10分であった。発泡倍率は1.8、表面状態は3、真空成

* 形性は2であった。

【0101】比較例7

PP-Aの代わりにPP-Bを用いた以外は、実施例7と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物(B)を作成し、化学発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価した。MFRは5.0g/10分であった。発泡倍率は1.7、表面状態は2、真空成形性は2であった。

【0102】比較例8

PP-Aの代わりにPP-Cを用いた以外は、実施例7と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物(B)を作成し、化学発泡成形を行って発泡シートを作成し、真空成形性を評価した。MFRは8.1g/10分であった。発泡倍率は1.6、表面状態は2、真空成形性は2であった。

【0103】以上に記載した比較例の成分および評価結果を表3にまとめて記す。

【0104】

【表3】

表3

	単位	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
ポリプロピレン樹脂1)						
ポリプロピレン樹脂量	重量%	PP-A 20	PP-A 8	PP-A 8	PP-B 30	PP-C 30
ポリプロピレン樹脂量	重量%	PP-E 80	PP-F 92	PP-F 92	PP-E 70	PP-E 70
ラクトン系添加剤2) (A)の合計100重量部に対する添加量	重量部	0.0001	0.002	0.002	0.009	0.009
比エネルギー	KWh/kg	0.26	0.26	0.26	0.26	0.23
成分3)						
MFR	g/10分	—	—	3	—	—
枝分かれ指数	—	—	—	0.35	—	—
歪硬化性	—	—	—	あり	—	—
ポリプロピレン系樹脂組成物(A) 100重量部に対する量	重量部	10	10	10	0	0
ポリプロピレン系樹脂組成物(A)						
PI	—	3.9	3.1	3.4	12	2.8
MFR	g/10分	9.1	8.9	8.9	5.0	8.1
ポリプロピレン系樹脂組成物(B)のMFR	g/10分	—	—	7.3	—	—
発泡成形評価						
発泡成形方法	—	化学発泡	化学発泡	化学発泡	化学発泡	化学発泡
倍率	倍	1.8	1.8	1.8	1.7	1.6
表面状態	—	3	3	3	2	2
真空成形性	—	2	2	2	2	2

【0105】

【発明の効果】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は成形性に優れ、特に発泡シート成形に適する。また、この樹脂組成物にさらに放射線照射した特定の性状のポリ

プロピレン樹脂を配合することによりさらに発泡成形に適した組成物を得ることができる。また、かかる樹脂組成物を成形して得られる発泡成形体は極めて表面状態、真空成形性の優れた成形体である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 K 5/1535
// B 2 9 K 23:00C 0 8 K 5/1535
B 2 9 K 23:00

(72)発明者 佐藤 徳彦
大分県大分市大字中ノ洲2番地 サンアロ
マー株式会社大分リサーチセンター内

(72)発明者 中上 策好
大分県大分市大字中ノ洲2番地 サンアロ
マー株式会社大分リサーチセンター内

(72)発明者 田淵 大三
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号
サンアロマー株式会社川崎ディベロッ
メントセンター内

(72)発明者 栗山 稔
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号
サンアロマー株式会社川崎ディベロッ
メントセンター内

(72)発明者 白井 敬二
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号
サンアロマー株式会社川崎ディベロッ
メントセンター内

(72)発明者 竹村 信司
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号
サンアロマー株式会社川崎ディベロッ
メントセンター内

F ターム(参考) 4F070 AA15 AA16 AC66 AE03 AE12
FA01
4F074 AA24 AA25 BA01 BA32 BC11
CA22 DA02 DA24 DA34
4F201 AA11 AB07 AG01 AG20 AR06
AR17 AR20 BA02 BC01 BC02
BC03 BC12 BC37 BL08 BL25
4J002 BB12W BB12X BB14W BB14X
EL066 FD070 FD200 FD320
GC00 GG01 GG02 GL00 GT00